

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-186722

⑤ Int. Cl. <sup>4</sup>C 08 G 18/81  
C 08 F 299/06

識別記号

N F N  
M R X

庁内整理番号

7311-4 J  
7445-4 J

④ 公開 昭和63年(1988)8月2日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全9頁)

⑬ 発明の名称 自己架橋性樹脂組成物

⑰ 特 願 昭62-19364

⑱ 出 願 昭62(1987)1月28日

⑲ 発 明 者 中 山 武 生 大阪府茨木市天王2丁目5番K-605号

⑲ 発 明 者 坂 本 琢 郎 兵庫県川西市南花屋敷3丁目6番8号

⑳ 出 願 人 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市東区道修町2丁目27番地

㉑ 代 理 人 弁理士 岩 田 弘

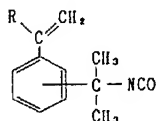
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

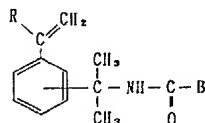
自己架橋性樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

## 1. (1) (a)一般式



〔式中、Rは水素またはメチル基を示す〕で表わされる化合物あるいは(b)一般式



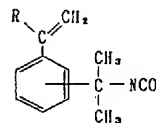
〔式中、Rは水素またはメチル基を、Bはブロック剤の残基を示す〕で表わされる化合物。

(2) 水酸基含有エチレン系不飽和単量体および必

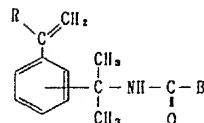
要により

(3) エチレン系不飽和単量体を共重合して得られる樹脂を含有してなる自己架橋性樹脂組成物。

## 2. (1) (a)一般式



〔式中、Rは水素またはメチル基を示す〕で表わされる化合物あるいは(b)一般式



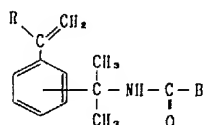
〔式中、Rは水素またはメチル基を、Bはブロック剤の残基を示す〕で表わされる化合物。

(2) 水酸基含有エチレン系不飽和単量体および必

要により

(3) エチレン系不飽和単量体を共重合して得られる樹脂および硬化触媒を含有してなる自己架橋性樹脂組成物。

### 3. (1)一般式

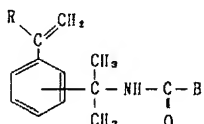


〔式中、Rは水素またはメチル基を、Bはブロック剤の残基を示す〕で表わされる化合物。

(2) 水酸基含有エチレン系不飽和単量体および必要により

(3) エチレン系不飽和単量体を共重合して得られる樹脂。

### 4. (1)一般式



化合物からなる塗料用樹脂組成物は、すぐれた耐食性、耐薬品性、機械的物性等を有しているため、自動車外装、家電製品、エナメル電線などの焼付塗料として広く使用されている。

しかし、ブロック化ポリイソシアネートと水酸基含有化合物との相溶性は必ずしも十分とは言えず、相溶した場合も硬化塗膜を微視的に見れば表面と基材部とで組成を異にすることがある。

この欠点を解決するため、ジイソシアネートの一方のイソシアネート基をブロック化し、いわゆるハーフブロック体を作り、残りのイソシアネート基を水酸基含有エチレン系不飽和単量体と反応させ、ビニルウレタンを合成し、このようにして得られたビニルウレタンを水酸基含有エチレン系不飽和単量体を含むエチレン系不飽和単量体と共重合させ、自己架橋性樹脂を得ることも検討されているがハーフブロック体を定量的に得ることが困難であり、満足のいくものは得られていない。

また一般にブロック化ポリイソシアネートとポリオール化合物を組み合わせた一液性塗料は硬化

〔式中、Rは水素またはメチル基を、Bはブロック剤の残基を示す〕で表わされる化合物。

(2) 水酸基含有エチレン系不飽和単量体および必要により

(3) エチレン系不飽和単量体を共重合させることを特徴とする樹脂の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、分子中にイソシアネート基と水酸基を有する自己架橋性樹脂を含有する組成物に関する。

本発明により得られる樹脂組成物は低温硬化性にすぐれた塗膜を形成する。得られた塗膜は、可燃性、耐薬品性、耐水性、耐食性、耐衝撃性にすぐれているので、金属、プラスチック、無機物などの焼付型塗料や接着剤としてきわめて有用である。

#### 従来の技術

一般にブロック化ポリイソシアネートとポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、エポキシ樹脂などの水酸基含有

させるために約140～180℃で約20～40分の加熱が必要である。そのため被塗物は金属製品に限定される。上記の自己架橋性樹脂を用いても低温硬化可能なものは得られていない。

#### 発明が解決しようとする問題点

本発明は、貯蔵安定性にすぐれ、しかも低温硬化性と塗膜物性の点でもすぐれた一液性塗料あるいは接着剤を与える自己架橋性樹脂組成物を提供することにある。

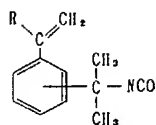
#### 問題点を解決するための手段

前述のような事情に鑑み、貯蔵安定性と低温硬化性、可燃性、耐食性、耐薬品性、機械的物性などのいずれの点でもすぐれた塗膜を与える一液性樹脂組成物について鋭意研究をおこなった結果、特定のイソシアネート基含有エチレン系不飽和単量体、水酸基含有エチレン系不飽和単量体および必要によりエチレン系不飽和単量体を共重合して得られる樹脂を含有してなる自己架橋性樹脂組成物は塗膜の低温硬化性と塗膜物性にすぐれていることを知見し、この知見にもとづき、本発明を完成

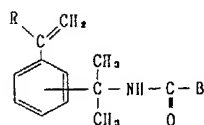
するに至った。

すなわち、本発明は、

(1) (a)一般式



〔式中、Rは水素またはメチル基を示す〕で表わされる化合物あるいは(b)一般式



〔式中、Rは水素またはメチル基を、Bはブロック剤の残基を示す〕で表わされる化合物。

(2) 水酸基含有エチレン系不飽和単量体および必要により

(3) エチレン系不飽和単量体を共重合して得られ

た樹脂を、下記のようなイソシアネート基のブロック剤で封鎖した、一般式(1)の(b)で表わされるいわゆるブロック化イソシアネートの形で使用できる。式中、Bはブロック剤の残基であり、したがってBHはブロック剤を示す。ブロック化イソシアネートの形で使用した場合には組成物の貯蔵安定性が更に改善されるので好ましい。

BHで表わされるブロック剤としては、たとえばフェノール系、ラクタム系、活性メチレン系、アルコール系、メルカプタン系、酸アミド系、イミド系、アミン系、イミダゾール系、尿素系、カルバミン酸塩系、イミン系、オキシム系、あるいは亜硫酸塩系などのブロック剤がいずれも使用されうるが、とりわけフェノール系、ラクタム系、アルコール系、オキシム系のブロック剤が有利に使用される。

これらのブロック剤の具体例としては、次のものがあげられる。

フェノール系ブロック剤：

フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、クロロフェノール、エチルフェノール、

る樹脂を含有してなる自己架橋性樹脂組成物に関する。

本発明で使用される上記一般式で表わされる(1)の(a)のイソシアネート化合物としては、たとえばp-イソプロベニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート、m-イソプロベニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート、p-エチレニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート、m-エチレニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネートなどがあげられる。これらのなかで特にイソプロベニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート(以下TMIと略称する)が好ましい。

TMI単量体はたとえば、米国特許第3,290,350号明細書、第4,130,577号明細書、第4,377,530号明細書、第4,439,816号明細書などに記載の方法で製造される。

上記一般式(a)で表わされる化合物の樹脂中の含量は通常約1～50重量％程度、好ましくは約3～15重量％程度である。この化合物は遊離イソシアネートの形で使用できるが、イソシアネ

p-ヒドロキシジフェニル、t-ブチルフェノール、o-イソプロピルフェノール、o-sec-ブチルフェノール、p-ノニルフェノール、p-t-オクチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシ安息香酸エステルなど。

ラクタム系ブロック剤：

$\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタムなど。

活性メチレン系ブロック剤：

マロン酸ジエチル、マロン酸ジメチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなど。

アルコール系ブロック剤：

メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、t-アミルアルコール、ラウリルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエ

チレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール、メトキシメタノール、グリコール酸、グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸ブチルなどのグリコール酸エステル、乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどの乳酸エステル、メチロール尿素、メチロールメラミン、ジアセトンアルコール、エチレンクロロヒドリン、エチレンプロムヒドリン、1,3-ジクロロ-2-プロパノール、 $\omega$ -ハイドロパーフルオロアルコール、アセトシアンヒドリンなど。

メルカプタン系ブロック剤：

ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオフエノール、メチルチオフエノール、エチルチオフエノールなど。

酸アミド系ブロック剤：

アセトアニリド、アセトアニシジド、アセトトル

オキシム系ブロック剤：

ホルムアミドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシムなど。

亜硫酸塩系ブロック剤：

亜硫酸ソーダ、亜硫酸カリなど。

本発明で使用される(2)の水酸基含有エチレン系不飽和単量体としては、たとえば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-エトキシエチルアクリレートなどのアクリレート類、たとえば2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシメタクリレートなどのメタクリレート類、たとえばビス(2-ヒドロキシエチル)フマレート、ビス(2-ヒドロキシプロピル)フマレートなどのフマレート類、たとえば、ビス(2-

イド、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸アミド、ステアリン酸アミド、ベンズアミドなど。

イミド系ブロック剤：

コハク酸イミド、フタル酸イミド、マレイン酸イミドなど。

アミン系ブロック剤：

ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、*N*-フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ブチルフェニルアミンなど。

イミダゾール系ブロック剤：

イミダゾール、2-エチルイミダゾールなど。

尿素系ブロック剤：

尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、1,3-ジフェニル尿素など。

カルバミン酸塩系ブロック剤：

*N*-フェニルカルバミン酸フェニル、2-オキサゾリドンなど。

イミン系ブロック剤：

エチレンイミン、プロピレンイミンなど。

-ヒドロキシエチルマレート)、ビス(2-ヒドロキシプロピル)マレートなどのマレート類などの分子中に2個の水酸基を有するもの、たとえば、アリルアルコール、ケイヒアルコール、クロトニルアルコールなどの不飽和アルコール類などがあげられる。これら水酸基含有エチレン系不飽和単量体の樹脂中の含量は通常約1~50重量%程度、好ましくは約3~15重量%程度である。

本発明の自己架橋性樹脂は前記一般式(1)の(a)および(i)で表わされるイソシアネート化合物と(2)の水酸基含有エチレン系不飽和単量体のみを共重合させることによって得られるが、通常は(3)の官能基を持たないエチレン系不飽和単量体の1種又は2種以上が共単量体として使用される。

このような単量体としては、たとえば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどのアクリレート類、たとえばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピル

メタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレートなどのメタクリレート類、たとえばジメチルフマレート、ジエチルフマレート、ジ-*n*-ブチルフマレートなどのフマレート類、たとえばジメチルマレート、ジエチルマレート、ジ-*n*-ブチルマレートなどのマレート類、たとえばスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのスチレン系単量体、その他ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、アクリルアミドなどがあげられる。これらのエチレン系不飽和単量体の樹脂中の含量は通常約0~98重量%程度、好ましくは約70~90重量%程度である。

本発明の自己架橋性樹脂は、ラジカルを発生する重合開始剤の存在下で不活性溶剤中の溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法および乳化重合法のいずれにおいても製造できるが、水の存在しない系での溶液重合法が好ましい。

溶剤としては、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチ

ル、セロソルブアセテート、カルピトールアセテート、二塩基酸のジメチルエステルなどのエステル系、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系、トルエン、キシレン、ソルベッソ #100、ソルベッソ #150等の芳香族系溶剤があげられる。

一般には全単量体濃度を約20~80重量%程度とし、重合開始剤としては油溶性の遊離基生成触媒、たとえば $\alpha$ , $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどが用いられ、必要に応じて適当な還元性物質を併用したレドックス触媒を用いることも可能である。さらに樹脂の分子量調整剤としてはたとえば、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタンなどを少量添加してもよい。重合は不活性気体中で常圧下、30~100℃付近でおこなわれる。

このようにして得られる樹脂は、少なくとも1個のイソシアネート基と少なくとも1個の水酸基

を有し、その分子量は約1,000~1,000,000程度、好ましくは、約5,000~100,000程度である。

前記一般式(1)の(b)で表わされるブロック化イソシアネートを共重合させて得られる樹脂は文献未載の新規樹脂である。

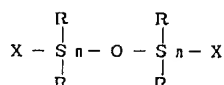
このようにして得られる本発明の自己架橋性樹脂組成物は使用時に硬化触媒を添加することにより、焼付塗料や接着剤あるいは常乾塗料や接着剤などとして用いることができるが、あらかじめ、硬化触媒を添加しておくことにより一液性樹脂組成物として焼付塗料や接着剤などとして有利に用いることができる。

硬化触媒としては、たとえば硝酸ビスマス、2-エチルヘキソン酸鉛、安息香酸鉛、オレイン酸鉛、ナトリウムトリクロロフェノレート、プロピオン酸ナトリウム、酢酸リチウム、オレイン酸カリウム、テトラブチルスズ、塩化トリブチルスズ、二塩化ジブチルスズ、三塩化ブチルスズ、塩化スズ、トリブチルスズ-*o*-フェノレート、トリブチルスズシアネート、オクチル酸スズ、オレイン

酸スズ、酒石酸スズ、ジブチルスズジ(2-エチルヘキソエート)、ジベンジルスズジ(2-エチルヘキソエート)、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジイソオクチルマレエート、ジブチルスズスルフィド、ジブチルスズジブトキシド、ジブチルスズビス(*o*-フェニルフェノレート)、ジブチルスズビス(アセチルアセトネート)、ジ(2-エチルヘキシル)スズオキシド、四塩化チタン、二塩化ジブチルチタン、テトラブチルチタネート、三塩化ブトキシチタン、三塩化鉄、2-エチルヘキソン酸鉄(III)、アセチルアセトン鉄(III)、フェロセン、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、二塩化トリフェニルアンチモン、トリフェニルアンチモン、硝酸ウラン、硝酸カドミウム、ジエチルジチオリン酸カドミウム、安息香酸コバルト、2-エチルヘキソン酸コバルト、硝酸トリウム、トリフェニルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、オレイン酸アルミニウム、ジフェニル水銀、2-エチルヘキソン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、ニツケロセン、ヘキサカルボニルモリブデン、硝

酸セリウム、三塩化バナジウム、2-エチルヘキソン酸銅、酢酸銅、2-エチルヘキソン酸マンガ  
ン、2-エチルヘキソン酸ジルコニウム、ナフテ  
ン酸ジルコニウム、トリフェニルヒ素、三塩化ヒ  
素、三フッ化ホウ素-ジエチルエーテル錯体、ピ  
リジンボラン、酢酸カルシウム、酢酸バリウムな  
どの金属触媒をあげることができる。

また、下記一般式



(式中、Rは同一又は異なるアルキル基、Xは同  
一又は異なるハロゲン原子、水酸基、アルコキシ  
基又はアシルオキシ基を示す。)

で表わされる有機スズ化合物も、イソシアネート  
基と水酸基との反応に触媒作用を有するので、本  
発明において好ましく用いることができる。

かかる有機スズ化合物の具体例として、たとえ  
ば、テトラ-n-ブチル-1,3-ジアセチルオキ  
シジスタノキサン、テトラ-n-プロピル-1,3

ノキサン、テトラ-n-ブチル-1,3-ジクロ  
ロジスタノキサン、テトラメチル-1,3-ジクロ  
ロジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-1,3-  
ジプロポキシジスタノキサン、テトラ-n-プロ  
ピル-1,3-ジプロポキシジスタノキサン、テ  
トラ-n-ブチル-1-プロポキシ-3-アセチ  
ルオキシジスタノキサン、テトラ-n-プロピル  
-1-ヒドロキシ-3-エトキシジスタノキサン、  
1,1-ジブチル-3,3-ジプロピル-1-ヒド  
ロキシ-3-アセチルオキシジスタノキサン、1,  
3-ジプロピル-1,3-ジブチル-1-クロロ  
-3-ヒドロキシジスタノキサンなどをあげること  
ができる。

これら金属触媒は単独で、又は2種以上の混合  
物として用いられる。更にまた、たとえばトリメ  
チルアミン、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘ  
キシルアミン、N-テトラメチルヘキサ-1,6-  
ジアミン、N-ペンタメチルジエチレントリア  
ミン、2-メチル-1,4-ジアザビシクロ〔2,  
2,2〕オクタン、1,5-ジアザビシクロ〔4,3,

-ジアセチルオキシジスタノキサン、テトラ-n  
-プロピル-1-クロロ-3-ヒドロキシジスタ  
ノキサン、テトラ-n-ブチル-1-クロロ-3-  
ヒドロキシジスタノキサン、テトラメチル-1,  
3-ジアセチルオキシジスタノキサン、テトラメ  
チル-1-クロロ-3-アセチルオキシジスタノ  
キサン、テトラ-n-ブチル-1,3-ジホルミル  
オキシジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-1,  
3-ジアクリルオキシジスタノキサン、テトラ-  
n-ブチル-1,3-ジラウリルオキシジスタノキ  
サン、テトラ-n-ブチル-1,3-ジオレイルオ  
キシジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-1,3-  
ジステアリルオキシジスタノキサン、テトラ-  
n-ブチル-1,3-ジフェニルアセチルオキシジ  
スタノキサン、テトラ-n-ブチル-1,3-ジイ  
ソシアノジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-  
1-アセチルオキシ-3-ヒドロキシジスタノキ  
サン、テトラ-n-プロピル-1-アセチルオキ  
シ-3-ヒドロキシジスタノキサン、テトラメチ  
ル-1-アセチルオキシ-3-ヒドロキシジスタ

0〕-5-ノネンなどの3級アミンも好ましく用  
いることができる。

本発明においては、上記した種々の硬化触媒の  
なかでも、特に、オクチル酸スズ、ジブチルスズ  
ジラウレート、ジスタノキサン類等の有機スズ化  
合物が好ましく用いられる。硬化触媒の量はその  
種類により異なるが、通常、約0.01~5重量  
%程度である。

焼付塗料が接着剤として用いる場合は焼付条件  
はブロック剤の有無や種類などにより異なるが、  
通常、約40~150℃程度である。ブロック剤  
を用いない場合は約40~80℃程度、ブロック  
剤としてオキシム系のものを用いた場合は約  
100~120℃程度、アルコール系あるいはラク  
タム系の場合は約130~150℃程度である。

イソシアネート化合物としてブロック体を使用  
し、溶剤の一部をモノアルコール類で置換すれば、  
一液性樹脂組成物の貯蔵安定性は更に改善される  
ので一層有利に用いることができる。

本発明の自己架橋性樹脂組成物は樹脂中に少な

くとも1個のブロック化されていてもよいイソシアネート基と少なくとも1個の水酸基とを有している。加熱あるいは硬化触媒により分子間でイソシアネート基と水酸基とが反応することによりウレタン結合を形成し、架橋する。ブロック化されたイソシアネート基の場合は加熱あるいは硬化触媒によりイソシアネート基を再生し、この再生したイソシアネート基が水酸基と反応してウレタン結合を形成し、架橋する。

#### 発明の効果

本発明の自己架橋性樹脂組成物は貯蔵安定性にすぐれ、特にブロック化TMIを用いたものは40℃で2ヶ月以上貯蔵しても粘度や硬化性に何等の変化はみられない。しかも低温硬化性にすぐれた塗膜を形成することができる。得られた塗膜は可撓性、耐薬品性、耐水性、耐食性、耐衝撃性などの機械的性質にすぐれているので金属、プラスチック、無機物などの焼付型塗料や接着剤などとして用いることができる。

つぎに、実施例をあげ、本発明をより具体的に

アネート基とヒドロキシエチルメタクリレートの水酸基は反応せずに樹脂中に存在することが確認された。

この樹脂溶液135部、二酸化チタン45部、セロソルブアセテート10部、n-ブチルアセテート10部をボールミルで混練し、白色塗料を調整した。1,1,3,3-テトラ-n-ブチル-1,3-ジアセトキシジスタノキサン0.1PHLを添加し、0.8mm軟鋼板上に硬化塗膜が50μmになるようにスプレー塗装し、室温で1週間硬化させた塗膜は鉛筆硬度2H、ゴバン目試験合格、折り曲げ試験3mm合格、耐酸試験(5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 7日)合格、耐アルカリ試験(5% NaOH, 7日)合格、耐揮発油性合格、60°鏡面光沢度95であった。促進耐候試験機(米国Q-パネル社)1000時間照射後の光沢保持率95%、色差は0.5であった。

#### 実施例2

実施例1においてm-TMI 8部にかえてm-TMIのメチルエチルケトキシムブロック体11.5部を用いて同様にして樹脂溶液を得た。

説明する。実施例中、部あるいは%はそれぞれ重量部もしくは重量%を示す。

#### 実施例1

温度計、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器および窒素導入管を備えた反応器にトルエン/イソプロパノール(70/30)混合溶媒95部を仕込み、窒素導入下に約80℃でm-TMI 8部、メチルメタクリレート45部、n-ブチルアクリレート36部、ヒドロキシエチルメタクリレート10部、α,α'-アゾビスイソブチロニトリル1部を6時間にわたり滴下した。滴下終了2時間後に前述の混合溶媒5部に溶解したα,α'-アゾビスイソブチロニトリル0.25部を添加し重合を続け合計10時間重合させた。得られた樹脂は不揮発分50%、重量平均分子量2.5万であった。樹脂の赤外線吸収スペクトルを第1図に示した。

3550cm<sup>-1</sup>に水酸基に基づく吸収、2260cm<sup>-1</sup>にイソシアネート基に基づく吸収が認められるが、1530cm<sup>-1</sup>付近にはアミド吸収帯は存在しなかった。以上の結果、m-TMIのイソシ

第2図にこの樹脂の赤外線吸収スペクトルを示したが、実施例1の樹脂のスペクトルとは異なり、2260cm<sup>-1</sup>にイソシアネート基による吸収は認められず、イソシアネート基がブロックされていることが確認された。

この樹脂溶液にエチルアルコール10部、n-ブチルアセテート5部、1,1,3,3-テトラ-n-ブチル-1,3-ジアセトキシジスタノキサン0.22部を添加し、一液性塗料溶液を調製した。実施例1と同様にして軟鋼板にスプレー塗装し、120℃で20分間焼付した塗膜は鉛筆硬度2H、耐溶剤性は良好であった。実施例1で得られた白色塗装板上に硬化塗膜が30μmになるように、この一液性塗料をスプレー塗装し、120℃で20分間硬化させた。この塗装板の60°鏡面光沢度は95で促進耐候試験1000時間の結果は光沢保持率95%、色差1であった。またこの一液性塗料溶液は40℃で2ヶ月間貯蔵しても粘度、硬化性に変化はなかった。

#### 実施例3

実施例 I において、 $m$ -TMI 8 部にかえて  $m$ -TMI のエチルアルコールブロック体 9.8 部を用いて同様にして樹脂溶液を得た。第 3 図に樹脂の赤外線吸収スペクトルを示したが、実施例 2 の樹脂と同様、イソシアネート基は完全にブロックされていることがわかる。

この樹脂溶液 100 部に 1,1,3,3-テトラ- $n$ -ブチル-1,3-ジアセトキシジスタノキサン 0.22 部、エチルアルコール 10 部を加え、0.8 mm 軟鋼板にスプレー塗装し、140℃で 20 分間硬化させた塗膜は鉛筆硬度 2H で良好な耐溶剤性を示した。

実施例 4 ~ 11

第 1 表に記載したとおりの単量体、開始剤量を交えて樹脂を合成した。これらの樹脂溶液 100 部に 1,1,3,3-テトラ- $n$ -ブチル-1,3-ジアセトキシジスタノキサン 0.2 部を添加し、0.8 mm 軟鋼板および実施例 I で作成した白色塗装板上にスプレー塗装し、室温で 1 週間硬化させた塗膜の物性、促進耐候性試験の結果を第 1 表に

示した。

(以下余白)

第 1 表

組成	実施例	4	5	6	7	8	9	10	11	
		m-TMI	8	8	6	4	8	5	5	5
		メチルメタクリレート	37	37	39	42	35	51	51	51
		n-ブチルメタクリレート	35	25	15	29				
		n-ブチルアクリレート	10	20	30		37	37	37	37
		2-エチルヘキシル メタクリレート				15				
		スチレン								
		2-ヒドロキシエチル メタクリレート	10	10	10	10	10	7	7	7
		分子 量 (万)	2.5	2.3	2.3	2.5	2.4	3.4	2.5	1.3

(つづき)

実施例	4	5		6		7		8		9		10		11	
		3H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
鉛筆硬度		95/100	100/100	100/100	100/100	98/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
摩羅目試験		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
折り曲げ試験 (3mmφ)		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐発油性		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐酸性 (5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 7日)		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐アルカリ性 (5% NaOH 7日)		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
60°光沢		95	93	96	92	95	93	96	94	94	94	94	94	94	94
促進耐試験 (QUV 1000H)															
光沢		95	96	92	95	92	96	95	95	95	95	95	95	95	95
色差 (ΔE)		1.2	1.0	1.3	1.3	1.5	1.0	0.9	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9



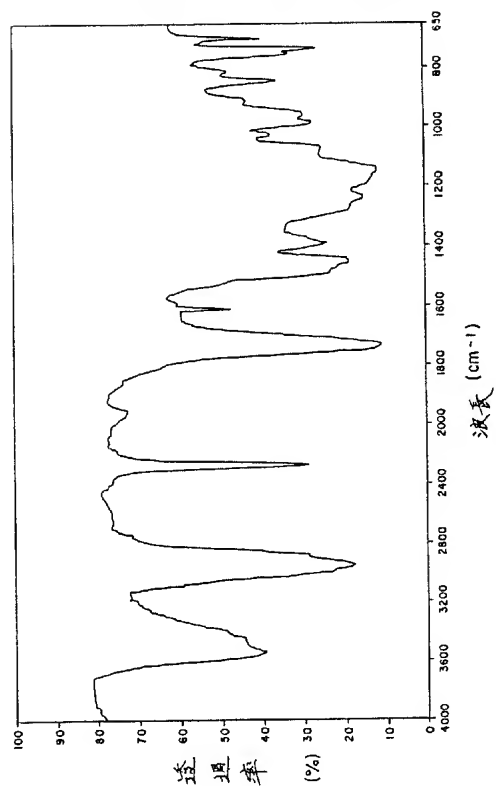
4. 図面の簡単な説明

第1図に実施例1で得られた樹脂の赤外線吸収スペクトルを、第2図に実施例2で得られた樹脂の赤外線吸収スペクトルを、第3図に実施例3で得られた樹脂の赤外線吸収スペクトルを示す。

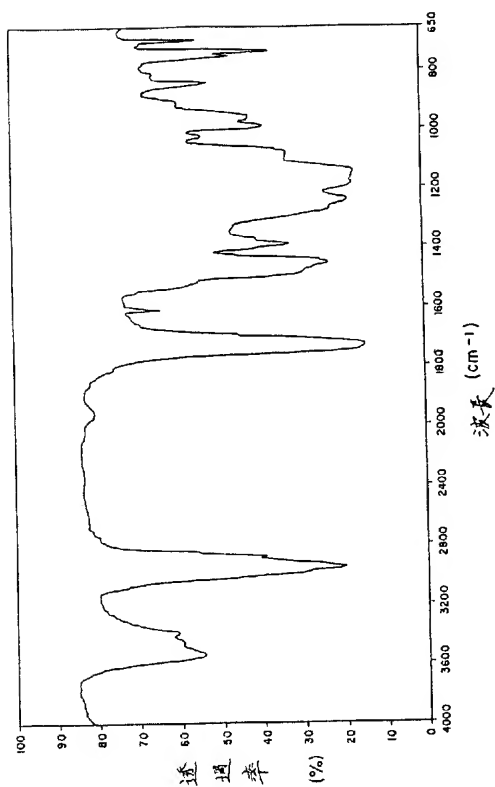
代理人 弁理士 岩 田 弘



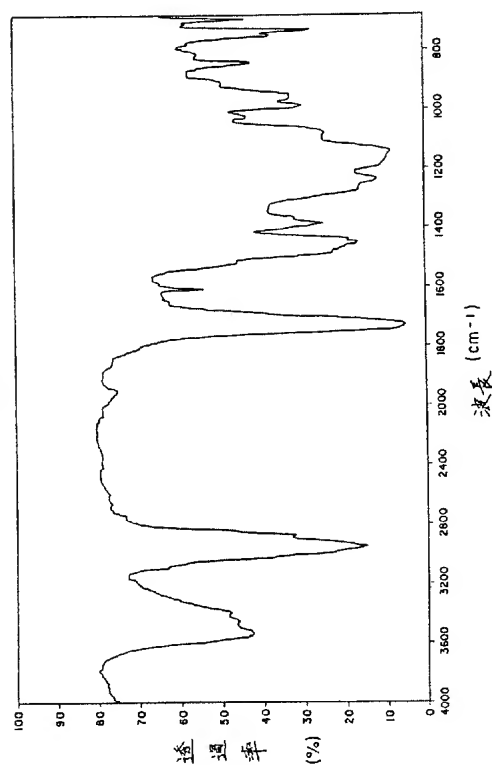
第1図



第2図



第3図



**PAT-NO:** JP363186722A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 63186722 A  
**TITLE:** SELF-CROSSLINKING RESIN  
COMPOSITION  
**PUBN-DATE:** August 2, 1988

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
------	---------

NAKAYAMA, TAKEO	
-----------------	--

SAKAMOTO, TAKURO	
------------------	--

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
------	---------

TAKEDA CHEM IND LTD	N/A
---------------------	-----

**APPL-NO:** JP62019364  
**APPL-DATE:** January 28, 1987

**INT-CL (IPC):** C08G018/81 , C08F299/06

**US-CL-CURRENT:** 526/301

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To obtain the title composition which can give a one-pack coating or adhesive excellent in low-temperature curability and film properties, by copolymerizing an isocyanato-containing ethylenically unsaturated monomer with a hydroxyl-containing ethylenically unsaturated monomer and,

optionally, an ethylenically unsaturated monomer.

CONSTITUTION: A selfcrosslinking resin composition prepared by copolymerizing an isocyanato-containing ethylenically unsaturated monomer of formula I (wherein R is H or CH<sub>3</sub>) or a monomer derived by blocking the NCO group of said monomer with a blocking agent of a phenol, lactam or the like type or formula II (wherein R is the same as the above and B is a residue of the blocking agent) with a hydroxyl-containing ethylenically unsaturated monomer [e.g., 2-hydroxyethyl (meth)acrylate] and, optionally, a functional group-free ethylenically unsaturated monomer [e.g., methyl (meth)acrylate]. This composition is useful as a one-pack coating or adhesive which is excellent in storage stability and can give a coating film excellent in all of low-temperature curability, weathering resistance, corrosion resistance, chemical resistance, mechanical properties, etc.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio